

PHOTORECORDING MEDIUM

Publication number: JP10058828

Publication date: 1998-03-03

Inventor: UMEHARA HIDEKI; TANIGUCHI YOSHITERU; MISAWA TSUTAYOSHI; SUGIMOTO KENICHI; NISHIMOTO TAIZO; TSUDA TAKESHI; TAKUMA HIROSUKE; HIROSE SUMIO

Applicant: MITSUI PETROCHEMICAL IND

Classification:

- International: **B41M5/26; C09B29/08; G11B7/24; G11B7/244; B41M5/26; C09B29/06; G11B7/24;** (IPC1-7): B41M5/26; C09B29/08; G11B7/24

- european:

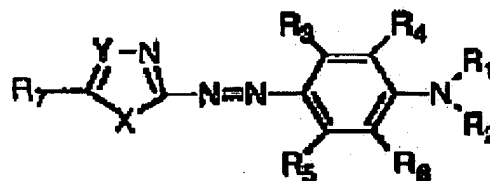
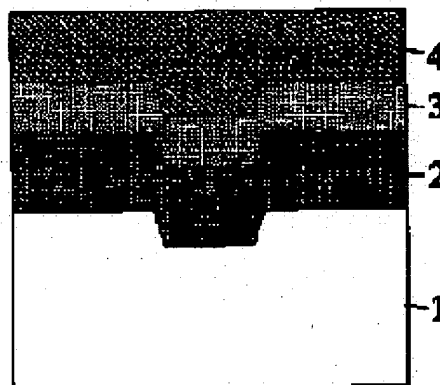
Application number: JP19960216181 19960816

Priority number(s): JP19960216181 19960816

Report a data error here

Abstract of JP10058828

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a DRAW (direct read after write) photorecording medium which is capable of recording data at high density and regenerating it under good condition with the help of a laser beam having a wavelength of 520-690nm. **SOLUTION:** In the photorecording medium with, at least, a recording layer 2 and a reflective layer 3 formed on a substrate 1, the recording layer 2 contains an azo compound or its metal complex which has an absorption maximum of wavelengths of 450-630nm as expressed by the formula. In addition, the recording layer 2 is capable of recording and regenerating data with a laser beam selected within the range of wavelengths of 520-690nm. In the formula, R1 and R2 are independently a hydrogen atom, a substituted or an unsubstituted alkyl group, a substituted or an unsubstituted aryl group, a substituted or an unsubstituted aralkyl group and a substituted or an unsubstituted alkenyl group; R3, R4, R5 and R6 and independently a hydrogen atom, halogen atom, a hydroxy group, a carboxyl group, a sulfone group a sulfonamide group, an amino group, a substituted or an unsubstituted aryl group, a substituted or an unsubstituted acyl, a substituted or an unsubstituted alkylcarboxyl group, a substituted or an unsubstituted aralkyl group, a substituted or an unsubstituted alkylcarboxylamine group, a substituted or an unsubstituted alkylsulfonamino group, a substituted or an unsubstituted alkylamino group, a substituted or an unsubstituted alkylsulfone group and a substituted or an unsubstituted alkenyl group.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-58828

(43)公開日 平成10年(1998)3月3日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	弁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/26			B 4 1 M 5/26	Y
C 0 9 B 29/08			C 0 9 B 29/08	A
G 1 1 B 7/24	5 1 6	8721-5D	G 1 1 B 7/24	5 1 6

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 31 頁)

(21)出願番号 特願平8-216181

(22)出願日 平成8年(1996)8月16日

(71)出願人 000003126

三井東圧化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72)発明者 梅原 英樹

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

(72)発明者 谷口 義輝

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

(72)発明者 三沢 伝美

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

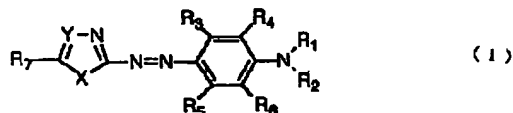
東圧化学株式会社内

最終頁に続く

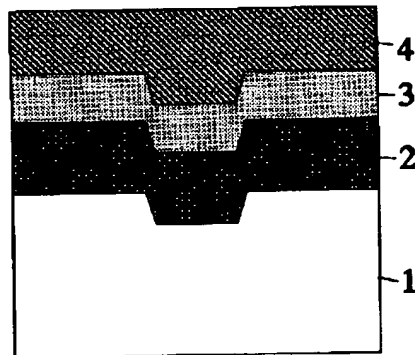
(54)【発明の名称】 光記録媒体

(57)【要約】

【解決手段】 基板上に少なくとも記録層および反射層を有する光記録媒体において、該記録層中に波長450～630nmに吸収極大を有する下記式(1)で示されるアゾ化合物またはその金属錯体を含有し、且つ、波長520～690nmの範囲から選択されるレーザー光に対して記録及び再生が可能であることを特徴とする光記録媒体。

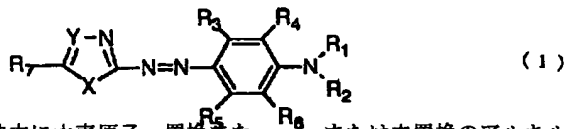


【効果】 波長520～690nmのレーザーで良好な高密度記録及び再生が可能な追記型光記録媒体を提供することができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に少なくとも記録層および反射層を有する光記録媒体において、該記録層中に波長450～630nmに吸収極大を有する下記式(1)〔化1〕で示されるアゾ化合物またはその金属錯体を含有し、且



〔式中、 R_1 及び R_2 は各々独立に水素原子、置換または未置換のアルキル基、置換または未置換のアリール基、置換または未置換のアラルキル基、置換または未置換のアルケニル基を表し、 R_3 、 R_4 、 R_5 及び R_6 は各々独立に水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホン基、スルホンアミド基、アミノ基、置換または未置換のアリール基、置換または未置換のアシル基、置換または未置換のアルキルカルボキシ基、置換または未置換のアラルキル基、置換または未置換のアルキルカルボニルアミノ基、置換または未置換のアルキルスルホンアミノ基、置換または未置換のアルキルアミノ基、置換または未置換のアルキルスルホン基、置換または未置換のアルケニル基を表し（ここで、金属錯体を形成する場合は、 R_3 及び R_5 のどちらか一方はヒドロキシ基、カルボキシ基、アミノ基、置換または未置換のアルキルカルボキシ基、置換または未置換のアルキルカルボニルアミノ基、置換または未置換のアルキルスルホンアミノ基、置換または未置換のアルキルアミノ基であり、他方は水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホンアミド基、アミノ基、置換または未置換のアリール基、置換または未置換のアシル基、置換または未置換のアルキルカルボキシ基、置換または未置換のアラルキル基、置換または未置換のアルキルカルボニルアミノ基、置換または未置換のアルキルスルホンアミノ基、置換または未置換のアルキルアミノ基、置換または未置換のアルキルスルホン基、置換または未置換のアルケニル基を表す。））、 R_1 と R_4 、 R_2 と R_6 及び R_1 と R_2 は連結基を介して環を形成してもよく、 R_7 は水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホン基、スルホンアミド基、アミノ基、置換または未置換のアルキル基、置換または未置換のアルコキシ基、置換または未置換のアリール基、置換または未置換のアシル基、置換または未置換のアルキルカルボキシ基、置換または未置換のアラルキル基、置換または未置換のアルキルカルボニルアミノ基、置換または未置換のアルキルスルホンアミノ基、置換または未置換のアルキルアミノ基、置換または未置換のアルキルスルホン基、置換または未置換のアルケニル基、シアノ基、ニトロ基、メルカプト基、チオシアノ基、クロロスルホン基、置換または未置換のアルキルチオ基、置換または未置換のアルキルアゾメチン基、置換

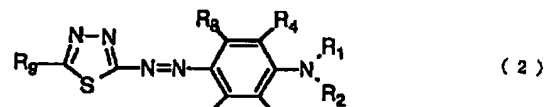
つ、波長520～690nmの範囲から選択されるレーザー光に対して記録及び再生が可能であることを特徴とする光記録媒体。

【化1】

または未置換のアルキルアミノスルホン基を表し、 X は、硫黄原子または $N-R_8$ を表し（ここで、 R_8 は水素原子、置換または未置換のアルキル基、置換または未置換のアリール基、置換または未置換のアラルキル基、置換または未置換のアルケニル基を表す。））、 Y は、窒素原子または $C-R_9$ を表す（ここで、 R_9 は R_7 と同じ意味を表す。））。但し、 X が硫黄原子の時、 Y は窒素原子であり、 X が $N-R_8$ の時、 Y は、 $C-R_9$ である。]

【請求項2】 記録層中に含有する波長450～630nmに吸収極大を有する化合物が、下記式(2)〔化2〕で示されるアゾ化合物の金属錯体であることを特徴とする請求項1記載の光記録媒体。

【化2】



〔式中、 R_1 、 R_2 、 R_4 、 R_5 及び R_6 は、式(1)と同じ意味を表し、 R_8 は、ヒドロキシ基またはカルボキシ基を表し、 R_9 は、水素原子またはハロゲン原子を表す。]

【請求項3】 レーザー波長において、記録層の屈折率が1.8以上、且つ、消衰係数が0.04～0.40であることを特徴とする請求項1または2記載の光記録媒体。

【請求項4】 波長520～690nmの範囲から選択されるレーザー光に対して、基板側から測定した反射率が20%以上であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の光記録媒体。

【請求項5】 基板に案内溝がスパイラル状にあり、この溝ピッチが0.5～1.2μmであることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の光記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光記録媒体、特に有機色素を含有する追記型光記録媒体において、従来に比較して高密度に記録及び再生可能な光記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】コンパクトディスク（以下、CDと略

す)規格に対応した追記型光記録媒体としてCD-R (CD-Recordable)が提案・開発されている[例えば、日経エレクトロニクス No. 465, P. 107, 1989年1月23日号、OPTICAL DATA STORAGE DIGEST SERIES vol.1 P45, 1989等]。このCD-Rは[図1]に示すように透明樹脂基板1上に記録層2、反射層3、保護層4がこの順で積層されており、該記録層に高パワーのレーザー光を照射することにより、記録層が物理的あるいは化学的变化を起こし、ピットの形で情報を記録する。形成されたピット部位に低パワーのレーザー光を照射し、反射率の変化を検出することによりピットの情報を再生することができる。このような光記録媒体の記録・再生には一般に波長770~830nmの近赤外半導体レーザーを用いており、レッドブックやオレンジブック等のCDの規格に準拠しているため、CDプレーヤーやCD-ROMプレーヤーと互換性を有するという特徴を有する。

【0003】しかしながら、上記の従来の媒体の記録容量は650MB程度であり、動画の記録を考慮すると容量が十分でなく、情報量の飛躍的増加に伴い情報記録媒体に対する高密度化・大容量化の要求は高まっている。

【0004】また、光ディスクシステムに利用される短波長半導体レーザーの開発が進み、波長680nm、650nm及び635nmの赤色半導体レーザーが実用化されている[例えば、日経エレクトロニクス、No. 592, P. 65, 1993年10月11日号]。記録・再生用レーザーの短波長化および対物レンズの開口数を大きくすることによりビームスポットを小さくことができ、高密度な光記録媒体が可能になる。実際に半導体レーザーの短波長化、対物レンズの開口数大化、データ圧縮技術などにより動画を長時間記録できる大容量の光記録媒体が開発されてきている[例えば、日経エレクトロニクス、No. 589, P. 55, 1993年8月30日号、No. 594, P. 169, 1993年11月8日号]。最近では、2時間以上の動画をデジタル記録したデジタルビデオディスク(DVD)が開発されてきた。DVDディスクは4.7GBの記録容量を有する再生専用の媒体であり、この容量に合った記録可能な光ディスクの開発がさらに要望されている。

【0005】また、YAGレーザーの高調波変換による532nmのレーザーも実用可されている。

【0006】532nmよりさらに短波長の490nmの青/緑色半導体レーザーも研究されているが、まだ実用化の段階まで至っていない[例えば、Applied Physics Letter, P. 1272-1274, Vol. 59 (1991)や日経エレクトロニクスNo. 552, P. 90, 1992年4月27日号]。

【0007】さて、短波長レーザーを使用した場合、光ディスクの線記録密度と半径方向記録密度は理論的には

同等に高密度化できるが、現状では、半径方向の記録密度は線記録密度ほど大きくすることは困難である。レーザー光は溝またはランドにより回折散乱されるため、トラックピッチを狭くするほど信号検出光量が低下する。また、十分なトラッキング信号が得られる深さを保ったままトラックピッチを狭くするにも成形上限界がある。また溝が深く狭いと、記録層を均一に成膜することが困難である。さらに、溝とランドのエッジ部分は平滑ではなく微小凹凸があるため、ノイズの原因となる。このような悪影響はある程度トラックピッチが狭くなったところで急激に生じる。これらのことを考慮すると、波長520nmで対物レンズの開口数が0.6では溝ピッチの限界は約0.5μmと考えられる。

【0008】追記型光記録媒体の色素層にレーザー光を照射し、物理変化または化学変化を生じさせることでピットを形成させる際、色素の光学定数、分解挙動が良好なピットができるか否かの重要な要素となる。分解しづらいものは感度が低下し、分解が激しいか、または、変化しやすいものは、ピット間および半径方向のランド部への影響が大きくなり、信頼性のあるピット形成が困難になる。従来のCD-R媒体において、高密度で用いられているレーザー波長では色素層の屈折率も低く、消衰係数も適度な値ではないため、反射率が低く変調度が取れなかった。さらには、絞られたビームで小さいピットを開けるべきところが、周りへの影響が大きく分布の大きいピットになったり、半径方向へのクロストークが悪化した。逆にピットが極端に小さくなり変調度が取れない場合もあった。従って、記録層に用いる色素の光学的性質、分解挙動の適切なものを選択する必要がある。

【0009】例えば、特開平6-199045号公報は、波長680nmの半導体レーザーで記録再生可能な光記録媒体が提案されている。この媒体は、記録層にシアニン色素を用いており高密度の記録再生の可能性は示しているものの、実際に高密度に記録した記述はない。また、特公平5-67438号公報では、アゾ化合物の金属錯体を用いた光記録媒体を提案しているが、短波長のレーザーでの高密度記録及び本発明の構造のヘテロ環を有するアゾ色素についての記述はない。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、従来の光記録媒体では記録層に用いている有機色素が、波長520~690nmで吸収が大きく屈折率が小さいまたは分解挙動が適切でないため、波長520~690nmの短波長レーザーでの記録及び再生が困難であることを見出した。そこで本発明の目的は、波長520~690nmの範囲で良好な記録及び再生が可能な高密度記録に適した光記録媒体を提供することにある。

【0011】

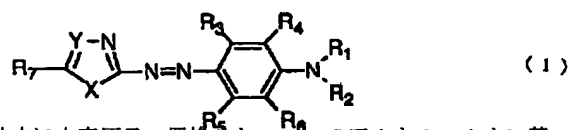
【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、本発明を提案する

に至った。すなわち、この問題は以下の発明によって解決される。

【0012】本発明に従えば、記録層に使用する色素を上記のような構造で吸収極大波長が450nm～630nmであるものとする事により、波長520～690nmのレーザー光に対して良好な高密度記録及び再生が可能な光記録媒体が実現される。

【0013】すなわち、本発明は、

① 基板上に少なくとも記録層および反射層を有する光



【式中、 R_1 及び R_2 は各々独立に水素原子、置換または未置換のアルキル基、置換または未置換のアリール基、置換または未置換のアラルキル基、置換または未置換のアルケニル基を表し、 R_3 、 R_4 、 R_5 及び R_6 は各々独立に水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホン基、スルホンアミド基、アミノ基、置換または未置換のアリール基、置換または未置換のアシル基、置換または未置換のアルキルカルボキシ基、置換または未置換のアラルキル基、置換または未置換のアルキルカルボニルアミノ基、置換または未置換のアルキルスルホンアミノ基、置換または未置換のアルキルアミノ基、置換または未置換のアルキルスルホン基、置換または未置換のアルケニル基を表し（ここで、金属錯体を形成する場合は、 R_3 及び R_5 のどちらか一方はヒドロキシ基、カルボキシ基、アミノ基、置換または未置換のアルキルカルボキシ基、置換または未置換のアルキルカルボニルアミノ基、置換または未置換のアルキルスルホンアミノ基、置換または未置換のアルキルアミノ基であり、他方は水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホンアミド基、アミノ基、置換または未置換のアリール基、置換または未置換のアシル基、置換または未置換のアルキルカルボキシ基、置換または未置換のアラルキル基、置換または未置換のアルキルカルボニルアミノ基、置換または未置換のアルキルスルホンアミノ基、置換または未置換のアルキルアミノ基、置換または未置換のアルキルスルホン基、置換または未置換のアルケニル基を表す。）、 R_1 と R_4 、 R_2 と R_6 及び R_1 と R_2 は連結基を介して環を形成してもよく、 R_7 は水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホン基、スルホンアミド基、アミノ基、置換または未置換のアルキル基、置換または未置換のアルコキシ基、置換または未置換のアリール基、置換または未置換のアシル基、置換または未置換のアルキルカルボキシ基、置換または未置換のアラルキル基、置換または未置換のアルキルカルボニルアミノ基、置換または未置換のアルキルスルホンアミノ基、置換または未置換のアルキルアミノ基、置換または未置換のアルキルスルホン基、置換または未置換のアルケニル基を表す。）、 R_8 は水素原子、置換または未置換のアルキル基、置換または未置換のアリール基、置換または未置換のアラルキル基、置換または未置換のアルケニル基を表す。）、 Y は、窒素原子または $C-R_9$ を表す（ここで、 R_9 は R_7 と同じ意味を表す。）。但し、 X が硫黄原子の時、 Y は窒素原子であり、 X が $N-R_8$ の時、 Y は、 $C-R_9$ である。]

記録媒体において、該記録層中に波長450～630nmに吸収極大を有する下記式（1）〔化3〕で示されるアゾ化合物またはその金属錯体を含有し、且つ、波長520～690nmの範囲から選択されるレーザー光に対して記録及び再生が可能であることを特徴とする光記録媒体、

【0014】

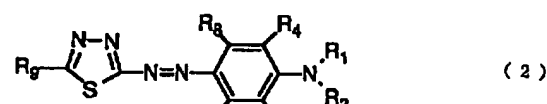
〔化3〕

のアルキルスルホン基、置換または未置換のアルケニル基、シアノ基、ニトロ基、メルカプト基、チオシアノ基、クロロスルホン基、置換または未置換のアルキルチオ基、置換または未置換のアルキルアゾメチン基、置換または未置換のアルキルアミノスルホン基を表し、 X は、硫黄原子または $N-R_8$ を表し（ここで、 R_8 は水素原子、置換または未置換のアルキル基、置換または未置換のアリール基、置換または未置換のアラルキル基、置換または未置換のアルケニル基を表す。）、 Y は、窒素原子または $C-R_9$ を表す（ここで、 R_9 は R_7 と同じ意味を表す。）。但し、 X が硫黄原子の時、 Y は窒素原子であり、 X が $N-R_8$ の時、 Y は、 $C-R_9$ である。]

② 記録層中に含有する波長450～630nmに吸収極大を有する化合物が、下記式（2）〔化4〕で示されるアゾ化合物の金属錯体であることを特徴とする①記載の光記録媒体、

【0015】

〔化4〕



【式中、 R_1 、 R_2 、 R_4 、 R_5 及び R_6 は、式（1）と同じ意味を表し、 R_8 は、ヒドロキシ基またはカルボキシ基を表し、 R_9 は、水素原子またはハロゲン原子を表す。]

③ レーザー波長において、記録層の屈折率が1.8以上、且つ、消衰係数が0.04～0.40であることを特徴とする①または②記載の光記録媒体、

④ 波長520～690nmの範囲から選択されるレーザー光に対して、基板側から測定した反射率が20%以上であることを特徴とする①～③のいずれかに記載の光記録媒体、

⑤ 基板に案内溝がスパイラル状にあり、この溝ピッチが0.5～1.2μmであることを特徴とする①～④のいずれかに記載の光記録媒体である。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明の具体的な実施の形態について以下に説明する。本発明において光記録媒体とは、予め情報を記録されている再生専用の光再生専用媒体及び情報を記録して再生することのできる光記録媒体の両方を示すものである。但し、ここでは適例として後者の情報を記録して再生のできる光記録媒体、特に基板上に記録層、反射層を有する光記録媒体に関して説明する。この光記録媒体は〔図1〕に示すような基板、記録層、反射層及び保護層が順次積層している4層構造を有しているか、〔図2〕に示すような貼り合わせ構造を有している。すなわち、基板1'上に記録層2'が形成されており、その上に密着して反射層3'が設けられており、さらにその上に接着層4'を介して基板5'が貼り合わされている。ただし、記録層2'の下または上に別の層があってもよく、反射層の上に別の層があってもかまわない。

【0017】本発明において基板の材質としては、基本的には記録光及び再生光の波長で透明であればよい。例えば、ポリカーボネート樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリメタクリル酸メチル等のアクリル樹脂、ポリスチレン樹脂、エポキシ樹脂等の高分子材料やガラス等の無機材料が利用される。これらの基板材料は射出成形法等により円盤状に基板に成形される。必要に応じて、基板表面に案内溝やピットを形成することもある。このような案内溝やピットは、基板の成形時に付与することが好ましいが、基板の上に紫外線硬化樹脂層を用いて付与することもできる。通常CDとして用いる場合は、厚さ1.2mm程度、直径80ないし120mm程度の円盤状であり、中央に直径15mm程度の穴が開いている。案内溝がスパイラル状の場合、この溝ピッチが0.5～1.2μm程度であることが好ましい。

【0018】本発明においては、基板上に記録層（色素層）を設けるが、本発明の色素層は、 λ_{\max} が450～630nm付近に存在する式（1）で示されるアゾ化合物またはその金属錯体を含有するものである。中でも、520nm～690nmから選択される記録及び再生レーザー波長に対して適度な光学定数を有することが好ましい。

【0019】光学定数は複素屈折率（ $n+ki$ ）で表現される。式中の n 、 k は、実数部 n と虚数部 k に相当する係数である。ここでは、 n を屈折率、 k を消衰係数とする。

【0020】一般に有機色素は、波長 λ に対し、屈折率 n と消衰係数 k が大きく変化する特徴がある。この特徴を考慮して、目的とするレーザー波長において好ましい光学定数を有する有機色素を選択し記録層を成膜することで、高い反射率を有し、且つ、感度の良い媒体とすることができる。

【0021】本発明によれば、記録層に必要な光学定数

は、前記レーザー光の波長において、 n が1.8以上、且つ、 k が0.04～0.40であり、好ましくは、 n が2.0以上で、且つ、 k が0.04～0.20である。 n が1.8未満の小さい値になると正確な信号読み取りに必要な反射率と信号変調度は得られず、 k が0.40を越えても反射率が低下して良好な再生信号が得られないだけでなく、再生光により信号が変化しやすくなり実用に適さない。

【0022】本発明で用いる色素は、式（1）で示されるアゾ化合物またはその金属錯体であり、式（1）の置換基において、ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素であり、好ましくは、フッ素、塩素、臭素である。

【0023】置換または未置換のアルキル基としては、直鎖または分岐のアルキル基、アルコキシアルキル基、アルコキシアルコキシアルキル基、アルコキシアルコキシアルコキシアルキル基、アルコキシカルボニルアルキル基、アルコキシカルボニルオキシアルキル基、アルコキシアルコキシカルボニルオキシアルキル基、ヒドロキシアルキル基、ヒドロキシアルコキシアルキル基、ヒドロキシアルコキシアルコキシアルキル基、シアノアルキル基、アシルオキシアルキル基、アシルオキシアルコキシアルキル基、アシルオキシアルコキシアルコキシアルキル基、ハロゲン化アルキル基、スルホンアルキル基、アルキルカルボニルアミノアルキル基、アルキルスルホンアミノアルキル基、スルホンアミドアルキル基、アルキルアミノアルキル基、アミノアルキル基、及びアルキルスルホンアルキル基の中から選択される。

【0024】ここで直鎖または分岐のアルキル基としては炭素数1～15の炭化水素基で、ポリカーボネート、アクリル、エポキシ、ポリオレフィン基板等への塗布による加工性を考慮すれば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 iso -プロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、 t -ブチル基、 n -ペンチル基、 iso -ペンチル基、2-メチルブチル基、1-メチルブチル基、 neo -ペンチル基、1,2-ジメチルプロピル基、1,1-ジメチルプロピル基、 $cyclo$ -ペンチル基、 n -ヘキシル基、4-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、1-メチルペンチル基、3,3-ジメチルブチル基、2,3-ジメチルブチル基、1,3-ジメチルブチル基、2,2-ジメチルブチル基、1,2-ジメチルブチル基、1,1-ジメチルブチル基、3-エチルブチル基、2-エチルブチル基、1-エチルブチル基、1,2,2-トリメチルブチル基、1,1,2-トリメチルブチル基、1-エチル-2-メチルプロピル基、 $cyclo$ -ヘキシル基、 n -ヘプチル基、2-メチルヘキシル基、3-メチルヘキシル基、4-メチルヘキシル基、5-メチルヘキシル基、2,4-ジメチルペンチル基、 n -オクチル基、2-エチルヘキシル基、2,5-ジメチルヘキシル基、2,5,5-トリメチルペンチル基、2,4-ジメチルヘキシル基、2,2,4-トリメチルペンチル基、 n -ノニル基、 n -デシル基、4-エチルオクチル基、4-エチル-

4,5-メチルヘキシル基、n-ウンデシル基、n-ドデシル基、1,3,5,7-テトラエチルオクチル基、4-ブチルオクチル基、6,6-ジエチルオクチル基、n-トリデシル基、6-メチル-4-ブチルオクチル基、n-テトラデシル基、n-ペンタデシル基、3,5-ジメチルヘプチル基、2,6-ジメチルヘプチル基、2,4-ジメチルヘプチル基、2,2,5,5-テトラメチルヘキシル基、1-cyclo-ベンチル-2,2-ジメチルプロピル基、1-cyclo-ヘキシル-2,2-ジメチルプロピル基等が挙げられる。

【0025】また、アルコキシアルキル基としては、メトキシメチル基、エトキシメチル基、プロポキシメチル基、ブトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、プロポキシエチル基、ブトキシエチル基、n-ヘキシルオキシエチル基、4-メチルペントキシエチル基、1,3-ジメチルブトキシエチル基、2-エチルヘキシルオキシエチル基、n-オクチルオキシエチル基、3,5,5-トリメチルヘキシルオキシエチル基、2-メチル-1-iso-プロピルプロポキシエチル基、3-メチル-1-iso-プロピルブチルオキシエチル基、2-エトキシ-1-メチルエチル基、3-メトキシブチル基、3,3,3-トリフルオロプロポキシエチル基、3,3,3-トリクロロプロポキシエチル基などの炭素数2~15のものが挙げられる。

【0026】アルコキシアルコキシアルキル基の例としては、メトキシエトキシエチル基、エトキシエトキシエチル基、プロポキシエトキシエチル基、ブトキシエトキシエチル基、ヘキシルオキシエトキシエチル基、1,2-ジメチルプロポキシエトキシエチル基、3-メチル-1-iso-ブチルブトキシエトキシエチル基、2-メトキシ-1-メチルエトキシエチル基、2-ブトキシ-1-メチルエトキシエチル基、2-(2'-エトキシ-1'-メチルエトキシ)-1-メチルエチル基、3,3,3-トリフルオロプロポキシエトキシエチル基、3,3,3-トリクロロプロポキシエトキシエチル基などが挙げられる。

【0027】アルコキシアルコキシアルコキシアルキル基の例としては、メトキシエトキシエトキシエチル基、エトキシエトキシエトキシエチル基、ブトキシエトキシエトキシエチル基、2,2,2-トリフルオロエトキシエトキシエチル基、2,2,2-トリクロロエトキシエトキシエトキシエチル基などが挙げられる。

【0028】アルコキシカルボニルアルキル基の例としては、メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、ブトキシカルボニルメチル基、メトキシカルボニルエチル基、エトキシカルボニルエチル基、ブトキシカルボニルエチル基、2,2,3,3-テトラフルオロプロポキシカルボニルメチル基、2,2,3,3-テトラクロロプロポキシカルボニルメチル基等が挙げられる。

【0029】アルコキシカルボニルオキシアルキル基の例としては、メトキシカルボニルオキシエチル基、エトキシカルボニルオキシエチル基、ブトキシカルボニルオキシエチル基、2,2,2-トリフルオロエトキシカルボニル

オキシエチル基、2,2,2-トリクロロエトキシカルボニルオキシエチル基などが挙げられる。

【0030】アルコキシアルコキシカルボニルオキシアルキル基の例としては、メトキシエトキシカルボニルオキシエチル基、エトキシエトキシカルボニルオキシエチル基、ブトキシエトキシカルボニルオキシエチル基、2,2,2-トリフルオロエトキシエトキシカルボニルオキシエチル基、2,2,2-トリクロロエトキシエトキシカルボニルオキシエチル基などが挙げられる。

【0031】ヒドロキシアルキル基の例としては、2-ヒドロキシエチル基、4-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシ-3-メトキシプロピル基、2-ヒドロキシ-3-クロロプロピル基、2-ヒドロキシ-3-エトキシプロピル基、3-ブトキシ-2-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル基、2-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシブチル基などが挙げられる。

【0032】ヒドロキシアルコキシアルキル基の例としては、ヒドロキシエトキシエチル基、2-(2'-ヒドロキ-1'-メチルエトキシ)-1-メチルエチル基、2-(3'-フルオロ-2'-ヒドロキシプロポキシ)エチル基、2-(3'-クロロ-2'-ヒドロキシプロポキシ)エチル基などが挙げられ、ヒドロキシアルコキシアルコキシアルキル基の例としては、ヒドロキシエトキシエトキシエチル基、[2'-(2'-ヒドロキ-1'-メチルエトキシ)-1'-メチルエトキシ]エトキシエチル基、[2'-(2'-フルオロ-1'-ヒドロキシエトキシ)-1'-メチルエトキシ]エトキシエチル基、[2'-(2'-クロロ-1'-ヒドロキシエトキシ)-1'-メチルエトキシ]エトキシエチル基などが挙げられる。

【0033】シアノアルキル基の例としては、2-シアノエチル基、4-シアノブチル基、2-シアノ-3-メトキシプロピル基、2-シアノ-3-クロロプロピル基、2-シアノ-3-エトキシプロピル基、3-ブトキシ-2-シアノプロピル基、2-シアノ-3-フェノキシプロピル基、2-シアノプロピル基、2-シアノブチル基などが挙げられる。

【0034】アシルオキシアルキル基の例としては、アセトキシエチル基、プロピオニルオキシエチル基、ブチリルオキシエチル基、バレリルオキシエチル基、1-エチルペンチルカルボニルオキシエチル基、2,4,4-トリメチルペンチルカルボニルオキシエチル基、3-フロロブチリルオキシエチル基、3-クロロブチリルオキシエチル基などが挙げられ、アシルオキシアルコキシアルキル基の例としては、アセトキシエトキシエチル基、プロピオニルオキシエトキシエチル基、バレリルオキシエトキシエチル基、1-エチルペンチルカルボニルオキシエトキシエチル基、2,4,4-トリメチルペンチルカルボニルオキシエトキシエチル基、2-フルオロプロピオニルオキシエトキシエチル基、2-クロロプロピオニルオキシエトキシエチル基などが挙げられ、アシルオキシアルコキシアルコキシアルキル基の例としては、アセトキシエトキシエトキシエチル基、プロピオニルオキシエトキシエトキシエチル

基、バレリルオキシエトキシエチル基、1-エチルペンチルカルボニルオキシエトキシエチル基、2,4,4-トリメチルペンチルカルボニルオキシエトキシエチル基、2-フルオロプロピオニルオキシエトキシエチル基、2-クロロプロピオニルオキシエトキシエチル基などが挙げられる。

【0035】ハロゲン化アルキル基の例としては、クロルメチル基、クロルエチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、トリフルオロメチル基、ブロムメチル基、ヨウ化メチル基などが挙げられる。スルホンアルキル基の例としては、スルホンメチル基、スルホンエチル基、スルホンプロピル基などが挙げられる。

【0036】アルキルカルボニルアミノアルキル基の例としては、メチルカルボニルアミノエチル基、エチルカルボニルアミノエチル基、プロピルカルボニルアミノエチル基、シクロヘキシルカルボニルアミノエチル基、スクシンイミノエチル基などが挙げられる。

【0037】アルキルスルホンアミノアルキル基の例としては、メチルスルホンアミノエチル基、エチルスルホンアミノエチル基、プロピルスルホンアミノエチル基などが挙げられる。スルホンアミドアルキル基の例としては、スルホンアミドメチル基、スルホンアミドエチル基、スルホンアミドプロピル基などが挙げられる。

【0038】アルキルアミノアルキル基の例としては、N-メチルアミノメチル基、N,N-ジメチルアミノメチル基、N,N-ジエチルアミノメチル基、N,N-ジプロピルアミノメチル基、N,N-ジブチルアミノメチル基、などが挙げられる。アミノアルキル基の例としては、アミノメチル基、アミノエチル基、アミノプロピル基などが挙げられる。

【0039】アルキルスルホンアルキル基の例としては、メチルスルホンメチル基、エチルスルホンメチル基、ブチルスルホンメチル基、メチルスルホンエチル基、エチルスルホンエチル基、ブチルスルホンエチル基、2,2,3,3-テトラフルオロプロピルスルホンメチル基、2,2,3,3-テトラクロロプロピルスルホンメチル基などが挙げられる。

【0040】置換または未置換のアルコキシ基の例としては、上記に挙げたアルキル基と同様な置換基を有するアルコキシ基であり、好ましくは、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、iso-プロポキシ基、n-ブトキシ基、iso-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、t-ブトキシ基、n-ペントキシ基、iso-ペントキシ基、neo-ペントキシ基、2-メチルブトキシ基などの低級アルコキシ基が挙げられる。

【0041】置換または未置換のアリール基の例としては、上記に挙げたアルキル基と同様な置換基を有するアリール基であり、好ましくは、フェニル基、ニトロフェニル基、シアノフェニル基、ヒドロキシフェニル基、メチルフェニル基、トリフルオロメチルフェニル基、ナフ

チル基、ニトロナフチル基、シアノナフチル基、ヒドロキシナフチル基、メチルナフチル基、トリフルオロメチルナフチル基などが挙げられる。

【0042】置換または未置換のアシル基の例としては、上記に挙げたアルキル基と同様な置換基を有するアシル基であり、好ましくは、ホルミル基、メチルカルボニル基、エチルカルボニル基、n-プロピルカルボニル基、iso-プロピルカルボニル基、n-ブチルカルボニル基、iso-ブチルカルボニル基、sec-ブチルカルボニル基、t-ブチルカルボニル基、n-ペンチルカルボニル基、iso-ペンチルカルボニル基、neo-ペンチルカルボニル基、2-メチルブチルカルボニル基、ニトロベンジルカルボニル基などが挙げられる。

【0043】置換または未置換のアルキルカルボキシル基の例としては、上記に挙げたアルキル基と同様な置換基を有するアルキルカルボキシル基であり、好ましくは、メチルカルボキシル基、エチルカルボキシル基、n-プロピルカルボキシル基、iso-プロピルカルボキシル基、n-ブチルカルボキシル基、iso-ブチルカルボキシル基、sec-ブチルカルボキシル基、t-ブチルカルボキシル基、n-ペンチルカルボキシル基、iso-ペンチルカルボキシル基、neo-ペンチルカルボキシル基、2-メチルブチルカルボキシル基などの低級アルキルカルボキシル基が挙げられる。

【0044】置換または未置換のアラルキル基の例としては、上記に挙げたアルキル基と同様な置換基を有するアラルキル基であり、好ましくは、ベンジル基、ニトロベンジル基、シアノベンジル基、ヒドロキシベンジル基、メチルベンジル基、トリフルオロメチルベンジル基、ナフチルメチル基、ニトロナフチルメチル基、シアノナフチルメチル基、ヒドロキシナフチルメチル基、メチルナフチルメチル基、トリフルオロメチルナフチルメチル基などが挙げられる。

【0045】置換または未置換のアルキルカルボニルアミノ基の例としては、上記に挙げたアルキル基と同様な置換基を有するアルキルカルボニルアミノ基であり、好ましくは、メチルカルボニルアミノ基、エチルカルボニルアミノ基、n-プロピルカルボニルアミノ基、iso-プロピルカルボニルアミノ基、n-ブチルカルボニルアミノ基、iso-ブチルカルボニルアミノ基、sec-ブチルカルボニルアミノ基、t-ブチルカルボニルアミノ基、n-ペンチルカルボニルアミノ基、iso-ペンチルカルボニルアミノ基、neo-ペンチルカルボニルアミノ基、2-メチルブチルカルボニルアミノ基、シクロヘキシルカルボニルアミノ基、スクシンイミノ基などの低級アルキルカルボニルアミノ基が挙げられる。

【0046】置換または未置換のアルキルスルホンアミノ基の例としては、上記に挙げたアルキル基と同様な置換基を有するアルキルスルホンアミノ基であり、好ましくは、メチルスルホンアミノ基、エチルスルホンアミノ

基、n-プロピルスルホンアミノ基、iso-プロピルスルホンアミノ基、n-ブチルスルホンアミノ基、iso-ブチルスルホンアミノ基、sec-ブチルスルホンアミノ基、t-ブチルスルホンアミノ基、n-ペンチルスルホンアミノ基、iso-ペンチルスルホンアミノ基、neo-ペンチルスルホンアミノ基、2-メチルブチルスルホンアミノ基、シクロヘキシルスルホンアミノ基などの低級アルキルスルホンアミノ基が挙げられる。

【0047】置換または未置換のアルキルアミノ基の例としては、上記に挙げたアルキル基と同様な置換基を有するアルキルアミノ基であり、好ましくは、N-メチルアミノ基、N,N-ジメチルアミノ基、N,N-ジエチルアミノ基、N,N-ジプロピルアミノ基、N,N-ジブチルアミノ基などの低級アルキルアミノ基が挙げられる。

【0048】置換または未置換のアルキルスルホン基の例としては、上記に挙げたアルキル基と同様な置換基を有するアルキルスルホン基であり、好ましくは、メチルスルホン基、エチルスルホン基、n-プロピルスルホン基、iso-プロピルスルホン基、n-ブチルスルホン基、iso-ブチルスルホン基、sec-ブチルスルホン基、t-ブチルスルホン基、n-ペンチルスルホン基、iso-ペンチルスルホン基、neo-ペンチルスルホン基、2-メチルブチルスルホン基、2-ヒドロキシエチルスルホン基、2-シアノエチルスルホン基などの低級アルキルスルホン基が挙げられる。

【0049】置換または未置換のアルケニル基の例としては、上記に挙げたアルキル基と同様な置換基を有するアルケニル基であり、好ましくは、プロペニル基、1-ブテニル基、iso-ブテニル基、1-ペンテニル基、2-ペンテニル基、2-メチル-1-ブテニル基、3-メチル-1-ブテニル基、2-メチル-2-ブテニル基、2,2-ジシアノビニル基、2-シアノ-2-メチルカルボキシルビニル基、2-シアノ-2-メチルスルホンビニル基などの低級アルケニル基が挙げられる。

【0050】置換または未置換のアルキルチオ基の例としては、上記に挙げたアルキル基と同様な置換基を有するアルキルチオ基であり、好ましくは、メチルチオ基、エチルチオ基、n-プロピルチオ基、iso-プロピルチオ基、n-ブチルチオ基、iso-ブチルチオ基、sec-ブチルチオ基、t-ブチルチオ基、n-ペンチルチオ基、iso-ペンチルチオ基、neo-ペンチルチオ基、2-メチルブチルチオ基、メチルカルボキシルエチルチオ基などの低級アルキルチオ基が挙げられる。

【0051】置換または未置換のアルキルアゾメチン基の例としては、上記に挙げたアルキル基と同様な置換基を有するアルキルアゾメチン基であり、好ましくは、メチルアゾメチン基、エチルアゾメチン基、n-プロピルアゾメチン基、iso-プロピルアゾメチン基、n-ブチルアゾメチン基、iso-ブチルアゾメチン基、sec-ブチルアゾメチン基、t-ブチルアゾメチン基、n-ペンチルアゾメチン

基、iso-ペンチルアゾメチン基、neo-ペンチルアゾメチン基、2-メチルブチルアゾメチン基、ヒドロキシエチルアゾメチン基などの低級アルキルアゾメチン基が挙げられる。

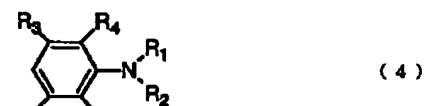
【0052】置換または未置換のアルキルアミノスルホン基の例としては、上記に挙げたアルキル基と同様な置換基を有するアルキルアミノスルホン基であり、好ましくは、N-メチルアミノスルホン基、N-エチルアミノスルホン基、N-(n-プロピル)アミノスルホン基、N-(iso-プロピル)アミノスルホン基、N-(n-ブチル)アミノスルホン基、N-(iso-ブチル)アミノスルホン基、N-(sec-ブチル)アミノスルホン基、N-(t-ブチル)アミノスルホン基、N-(n-ペンチル)アミノスルホン基、N-(iso-ペンチル)アミノスルホン基、N-(neo-ペンチル)アミノスルホン基、N-(2-メチルブチル)アミノスルホン基、N-(2-ヒドロキシエチル)アミノスルホン基、N-(2-シアノエチル)アミノスルホン基などの低級アルキルアミノスルホン基が挙げられる。

【0053】 R_1 と R_4 または R_2 と R_6 が連結基を介して環を形成した例としては、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{Cl})-$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{F})-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-$ 等が挙げられる。 R_1 と R_2 が連結基を介して環を形成した例としては、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{NHC}(=\text{O})\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 等が挙げられる。

【0054】本発明の式(1)で表される化合物は、公知の方法により、次の様に製造される。すなわち、式(3)〔化5〕で示されるアミン成分をジアゾ化し、式(4)〔化5〕で示されるカップリング成分の溶液に添加し、カップリング反応させて式(1)で示されるアゾ化合物が得られる。

【0055】

〔化5〕



〔上式(3)、(4)中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、X及びYは式(1)の場合と同じ意味を表す。〕

【0056】また、本発明においては、前記アゾ化合物の金属錯体の製造法は公知の方法、例えば、古川; Analytica Chimica Acta 140(1982) 281-289に記載の方法等に準じて製造することができる。アゾ化合物の金属錯体

【表 1】

【表 2】

【0060】
【表3】

表1 (つづき)












化合物	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	X	Y	金属
1-17	CH ₃ COOCH ₂ CF ₂ CH ₂ CF ₂	CH ₃ COOCH ₂ CF ₂ CH ₂ CF ₂	H	H	NHCO- 	H	H	N-CH ₂ CH ₃	C-CN	-
1-18	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	H	NHCO- 	H	CH ₃		C-CN	-
1-19	CH ₂ CH ₂ OH	CH ₂ CH ₂ OH	H	OCH ₃	NHCO- 	H	CH ₃	N-CH ₂ CH ₃	C-CN	-
1-20	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	H	NHCOOCH ₂ CH ₂ CH ₃	H	H	N-CH ₂ - 	C-OOCH ₃	-
1-21	R ₄ と連結	R ₅ と連結	H	(CH ₂) ₃	Cl	(CH ₂) ₃	H	N-CH ₃	C-NO ₂	-
1-22	R ₄ と連結	R ₅ と連結	H	CH ₂ COOCH ₂	CH ₃	CH ₂ COOCH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₃	NH	C-CN	-
1-23	R ₄ と連結	CH ₂ CH ₂ COOCH ₂ CH ₂	H	H	NHCOOCH ₃	H	CH ₂ CH ₃	NH	C-OOCH ₃	-
1-24	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	H	H	COOH	H	Cl	NH	C-SO ₃ H	-
1-25	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	H	H	SO ₃ H	H	CH ₃	NH	C-SO ₃ NH ₂	-
1-26	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃		H	H	SO ₂ NH ₂	H	CH ₃	NH	C-NH ₂	-
1-27	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	H	NH ₂	H	CH ₃	NH	C-OCH ₃	-
1-28	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	H	COOCH ₃	H	CH ₃	NH		-
1-29	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	H	NHCOOCH ₂ CH ₃	H	CH ₃	NH	CH ₂ - 	-
1-30	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	H		H	CH ₃	NH	C-NHCOCH ₃	-
1-31	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	H	CO- 	H	H	NH	C-NHSO ₂ CH ₃	-
1-32	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	H	CH ₂ - 	H	H	NH	C-N(CH ₃) ₂	-

表1(つづき)



化合物	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	X	Y	金属
1-33	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	H	NH(CH ₃) ₂	H	H	N-CH ₃	C-CH=CH ₃	-
1-34	CH ₂ CH ₂ OH	CH ₂ CH ₂ OH	H	H	SO ₂ CH ₃	H	H	N-CH ₃	C-SH	-
1-35	CH ₂ CH ₂ OH	CH ₂ CH ₂ OH	H	H	CH=CHCH ₃	H	H	NH	C-SCN	-
1-36	CH ₂ CH ₂ OH	CH ₂ CH ₂ OH	H	H	H	H	OH	N-CH ₃	C-SO ₂ Cl	-
1-37	CH ₂ CH ₂ OH	CH ₂ CH ₂ OH	H	H	H	H	H	NH	C-CH=NCH ₂ CH ₂ OH	-
1-38	CH ₂ CH ₂ OH	CH ₂ CH ₂ OH	H	H	H	H	H	NH	C-SO ₂ NHCH ₃	-

【0061】

【表4】

【0062】








表1 (つづき)

化合物	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	X	Y	金属
1-39	CH ₂ CH ₂ OH	CH ₂ CH ₂ OH	H	OCH ₃	H	H	CH ₃	S	N	-
1-40	CH ₂ CH ₂ COOCH ₃	CH ₂ CH ₂ COOCH ₃	H	H	H	H	OCH ₃	S	N	-
1-41	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	H	H	H	CF ₃	S	N	-
1-42	CH ₃ COOCH ₂ CF ₂ CH ₂ CF ₂	CH ₃ COOCH ₂ CF ₂ CH ₂ CF ₂	H	H	H	H	H	S	N	-
1-43	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	H	H	H	OH	H	S	N	-
1-44	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	H	H	OH	H	S	N	-
1-45	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	H	H	H	OH	Cl	S	N	-
1-46	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ NHCOOCH ₃	H	H	H	OH	SOCH ₃	S	N	-
1-47	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ COOCH ₂ CH ₃	H	H	H	OH	NO ₂	S	N	-
1-48	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	OCH ₂ CH ₃	H	OH	CN	S	N	-
1-49	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	H	H	H	NHCOCH ₃	Br	S	N	-
1-50	CH ₂ CH ₂ COCH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ COCH ₂ CH ₃	H	H	H	NHCOCH ₃	Br	S	N	-
1-51	CH ₂ - 	CH ₂ - 	H	H	H	NHCOCH ₃	Br	S	N	-
1-52	CH ₂ CH ₂ COCH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ COCH ₂ CH ₂ CH ₃	H	H	H	NHCOCH ₃	Br	S	N	-
1-53	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	H	H	NHCOCH ₃	H	S	N	-
1-54	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ ON	H	OCH ₃	H	NHCOCH ₃	SO ₂ CH ₃	S	N	-

【表1-47】

【0063】

表1(つづき)

化合物	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	X	Y	金属
1-55	CH ₂ CH ₂ OH	CH ₂ CH ₂ OH	H	H	NHCO- 	H	CF ₃	S	N	-
1-56	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	H	NHCO- 	H	SCH ₂ CH ₂ COOCH ₃	S	N	-
1-57	CH ₃ COOCH ₂ CF ₂ CH ₂ F ₂	CH ₃ COOCH ₂ CF ₂ CH ₂ F ₂	H	H	NHCO- 	H	H	S	N	-
1-58	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	H	OCH ₃	NHCO- 	H	H	S	N	-
1-59	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	H	NHCO- 	H	CH=NCH ₂ CH ₂ OH	S	N	-
1-60	CH ₂ CH ₂ OH	CH ₂ CH ₂ OH	H	OCH ₃	NHCO- 	H	Br	S	N	-
1-61	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	H	NHCOCH ₂ CH ₂ Cl	H	H	S	N	-
1-62	R ₄ と連結	R ₄ と連結	H	(CH ₃) ₂	Cl	(CH ₂) ₃	H	S	N	-
1-63	R ₄ と連結	R ₄ と連結	H	CH ₂ COOCH ₂	CH ₃	CH ₂ COOCH ₂	H	S	N	-
1-64	R ₄ と連結	CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂	H	H	NHCOCH ₃	H	Br	S	N	-
1-65	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	H	OH	H	Br	S	N	-
1-66	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	H	OH	H	CF ₃	S	N	-
1-67	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	H	H	OH	H	N(CH(CH ₃) ₂) ₂	S	N	-
1-68	CH ₂ CH ₂ OH	CH ₂ CH ₂ OH	H	H	NHCO- 	H	H	S	N	-
1-69	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	H	OCH ₃	NHCOCH ₃	H	H	S	N	-
1-70	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	H	COOH	H	H	S	N	-

【表6】

【0064】
【表7】

表1 (つづき)
















化合物	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	X	Y	金属
1-71	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	H	H	H	COOH	OH	S	N	-
1-72	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃		H	H	H	SO ₃ H	COOH	S	N	-
1-73	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH=CHCH ₃	H	H	H	SO ₂ NH ₂	SO ₃ H	S	N	-
1-74	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	H	H	NH ₂	SO ₂ NH ₂	S	N	-
1-75	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	H	H		NH ₂	S	N	-
1-76	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	H	H	H	CO- 	OCH ₃	S	N	-
1-77	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	H	H	H	COOCH ₃		S	N	-
1-78	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	H	H	H	CH ₂ - 	CO- 	S	N	-
1-79	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	H	H	H	NH-SO ₂ CH ₃	COOCH ₃	S	N	-
1-80	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	H	H	H	N(CH ₃) ₂	CH ₂ - 	S	N	-
1-81	CH ₂ CH ₂ OH	CH ₂ CH ₂ OH	H	H	H	SO ₂ CH ₃	NHCOCH ₃	S	N	-
1-82	CH ₂ CH ₂ OH	CH ₂ CH ₂ OH	H	H	H	CH=CHCH ₃	NHSO ₂ CH ₃	S	N	-
1-83	CH ₂ CH ₂ OH	CH ₂ CH ₂ OH	H	H	H	NHCO- 	N(CH ₃) ₂	S	N	-
1-84	CH ₂ CH ₂ OH	H	H	H	H	NHCO- 	CH=CHCH ₃	S	N	-
1-85	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	H	H	H	NHCO- 	SH	S	N	-
1-86	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	H	H	H	NHCO- 	SON	S	N	-

表1(つづき)






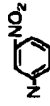


化合物	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	X	Y	金属
1-87	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	H	H	NHCO		H	SO ₂ Cl	S	N
1-88	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	H	H	NHCO		H	SO ₂ NHCH ₃	S	N
1-89	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	OH	H	H	H	CH ₃	Br	O	N
1-90	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	H	H	NHCO		H	SO ₂ NHCH ₃	O	N
1-91	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	COOH	H	H	H	H	SO ₂ Cl	O	N
1-92	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	H	H	NHCO		H	SO ₂ NHCH ₃	O	N

【0065】

【表8】

【0066】

表2

化合物	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	X	Y	金属
2-1	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	OH	H	H	H	CH ₃	N-CH ₂ CH ₃	C-CN	Ni
2-2	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	NHCOCH ₃	H	H	OCH ₃	CH ₃	N-CH ₂ - 	C-CN	Ni
2-3	CH ₂ - 	CH ₂ - 	NHCOCH ₃	SO ₃ H	H	SO ₃ H	H	N-CH ₂ CH ₃	C-SCH ₃	Pd
2-4	CH ₂ CH ₂ CO ₂ CH(CH ₃) ₂	CH ₂ CH ₂ CO ₂ CH(CH ₃) ₂	NHCOCH ₃	H	H	H	CH ₃	N-CH ₃	C-CN	Ni
2-5	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	OH	H	H	H	CH ₃	N-CH ₃	C-CN	Ni
2-6	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	OH	H	H	H	CN	N-CH ₃	CH	Ni
2-7	CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃) ₂	CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃) ₂	NHCOCH ₃	Cl	H	Cl	CH ₃	NH	C-CN	Zn
2-8	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	OH	H	H	H	H	N- 	C-COOCH ₃	Ni
2-9	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	OH	H	H	H	H	N-CH=CHCH ₃	C-COOCH ₃	Ni
2-10	CH ₂ CH ₂ OH	CH ₂ CH ₂ OH	NHCO- 	H	H	OH	OH	N-CH ₂ CH ₃	C-CN	Pd
2-11	CH ₂ CH ₂ CO ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CO ₂ CH ₃	NHCOCH ₃	H	H	NHCOCH ₃	CH ₃	NH	C-COOCH ₃	Zn
2-12	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	OH	H	H	H	CH ₃	N-CH ₃	C-COOCH ₃	Ni
2-13	CH ₂ CH ₂ NHCO ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ NHCO ₂ CH ₃	OH	H	H	H	H	N-CH ₃	C-COOH	Ni
2-14	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	OH	H	H	H	CH ₃	N- 	C-CO- 	Ni
2-15	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	OH	H	H	H	CH ₃	NH	C-SO ₂ - 	Ni
2-16	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	COOH	H	H	H	CH ₃	NH	C-NO ₂	Ni

【附 9】

【0067】
【表10】

表2 (つづき)









化合物	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	X	Y	金属
2-17	CH ₃ COCH ₂ CH ₂ COCH ₃	CH ₃ COCH ₂ CH ₂ COCH ₃	COOH	H	H	H	H	N-CH ₂ CH ₃	C-CN	Ni
2-18	CH ₃ CH ₂ NHCOCH ₃	CH ₃ CH ₂ NHCOCH ₃	COOH	COOH	H	H	CH ₃		C-CN	Ni
2-19	CH ₃ CH ₂ COCH ₂ CH(CH ₃) ₂	CH ₃ CH ₂ COCH ₂ CH(CH ₃) ₂	COOH	SO ₃ H	H	SO ₃ H	CH ₃	N-CH ₂ CH ₃	C-CN	Ni
2-20	CH ₃ CH ₃	CH ₃ CH ₃	NHCOCH ₃	H	NH ₂	H	H	N-CH ₂ - 	C-COOCH ₂ CH ₃	Ni
2-21	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃	OH	H	H	NHCOCH ₃	H	N-CH ₃	C-NO ₂	Ni
2-22	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃	OH	H	H	H	CH ₂ CH ₃	NH	C-CN	Ni
2-23	CH ₃ CH ₂ SO ₂ CH ₃	CH ₃ CH ₂ SO ₂ CH ₃	OH	COOH	H	H	CH ₂ CH ₃	NH	C-COOCH ₃	Co(3+)
2-24	CH ₃ COCH ₂ CH ₃	CH ₃ COCH ₂ CH ₃	OH	COCH ₂ CH ₃	H	H	Cl	NH	C-SO ₃ H	Co(2+)
2-25	CH ₃ CH ₂ OH	CH ₃ CH ₂ OH	NHCH ₃	H	H	NHCH ₃	CH ₃	NH	C-SO ₂ NH ₂	Pd
2-26	CH ₃ COOCH ₂ CF ₂ CH ₂ CF ₂	CH ₃ COOCH ₂ CF ₂ CH ₂ CF ₂	H	COOCH ₂ CH ₃	H	H	CH ₃	NH	C-NH ₂	Zn
2-27	CH ₃ CH ₂ CN	CH ₃ CH ₂ CN	OH	H	H		CH ₃	NH	C-OCH ₃	Ni
2-28	CH ₃ CH=CH ₂	CH ₃ CH=CH ₂	OH	H	H		CH ₃	NH		Zn
2-29	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃	OH	H	H	CH ₃	CH ₃	NH	C-CH ₂ - 	Zn
2-30		H	COOH	H	H	H	CH ₃	NH	C-NHCOCH ₃	Zn
2-31	CH ₃ CH ₃	CH ₃ CH ₃	COOH	H	H	NHCOCH ₃	H	NH	C-NHCOCH ₃	Co(3+)
2-32	CH ₃ CH ₃	CH ₃ CH ₃	COOH	H	H	SO ₂ CH ₃	H	NH	C-N(CH ₃) ₂	Ni






表2 (つづき)

化合物	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	X	Y	金属
2-33	R ₂ と連結	CH ₂ CH ₂ NHCOCH ₃	OH	H	H	H	H	N-CH ₃	C-CH=CHCH ₃	Ni
2-34	R ₄ と連結	R ₄ と連結	OH	(CH ₂) ₃	H	(CH ₂) ₃	H	N-CH ₃	C-SH	Mn(2+)
2-35	R ₄ と連結	R ₄ と連結	OH	CH ₂ COOCH ₂	H	CH ₂ COOCH ₂	H	NH	C-SO ₂ N	Ni
2-36	CH ₂ CH ₂ OH	CH ₂ CH ₂ OH	OH	H	H	H	OH	N-CH ₃	C-SO ₂ Cl	Ni
2-37	CH ₂ CH ₂ OH	CH ₂ CH ₂ OH	COOH	H	H	H	H	NH	C-CH=NCH ₂ CH ₃	Ni
2-38	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	OH	H	H	H	CN	N-CH ₂ - 	C-CN	Ni
2-39	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	OH	H	H	H	CN	NCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	C-CN	Ni
2-40	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	OH	H	H	H	CN	NCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	C-CN	Cu(2+)

【0068】

【表11】

表2 (つづき)

化合物	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	X	Y	金属
2-41	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	OH	H	H	H		S	N	Ni
2-42	CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₃	NHCOOCH ₃	H	H	OCH ₃	Br	S	N	Ni
2-43	CH ₂ - 	CH ₂ - 	NHCOOCH ₃	SO ₃ H	H	SO ₃ H	OH	S	N	Pd
2-44	CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH(CH ₃) ₂	CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH(CH ₃) ₂	NHCOOCH ₃	H	H	H	Br	S	N	Ni
2-45	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	OH	H	H	H	H	S	N	Ni
2-46	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	OH	H	H	H	H	S	N	Ni
2-47	CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃) ₂	CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃) ₂	NHCOOCH ₃	Cl	H	Cl	H	S	N	Zn
2-48	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	OH	H	H	H		S	N	Ni
2-49	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	OH	H	H	H	Br	S	N	Ni
2-50	CH ₂ CH ₂ OH	CH ₂ CH ₂ OH	NHCO- 	H	H	OH	OCH ₃	S	N	Pd
2-51	CH ₂ CH ₂ OCH ₂ OH	CH ₂ CH ₂ OCH ₂ OH	NHCOOCH ₃	H	H	NHCOOCH ₃	H	S	N	Zn
2-52	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	OH	H	H	H	CH ₂ CH ₃	S	N	Ni
2-53	CH ₂ CH ₂ NHISO ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ NHISO ₂ CH ₃	OH	H	H	H	CH ₂ CH ₃	S	N	Ni
2-54	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	OH	H	H	H	SOCH ₂ CH ₃	S	N	Ni
2-55	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	OH	H	H	H	CH ₃	S	N	Ni

【0070】

表2 (つづき)







化合物	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	X	Y	金属
2-56	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	COOH	H	H	H	SO ₂ Cl	S	N	Ni
2-57	CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OCH ₃	CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OCH ₃	COOH	H	H	H	CF ₃	S	N	Ni
2-58	CH ₂ CH ₂ NHCOCH ₃	CH ₂ CH ₂ NHCOCH ₃	COOH	COOH	H	H	SCN	S	N	Ni
2-59	CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH(CH ₃) ₂	CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH(CH ₃) ₂	OH	SO ₃ H	H	SO ₃ H	NO ₂	S	N	Ni
2-60	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	NH ₂ SO ₂ CH ₃	H	NH ₂	H	CN	S	N	Ni
2-61	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	OH	H	H	NH ₂ SO ₂ CH ₃	SO ₂ CH ₃	S	N	Ni
2-62	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	OH	H	H	H	SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	S	N	Ni
2-63	CH ₂ CH ₂ SO ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ SO ₂ CH ₃	OH	COOH	H	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	S	N	Co(2+)
2-64	CH ₂ OCH ₂ CH ₃	CH ₂ OCH ₂ CH ₃	OH	COOH	H	H	N(CH ₂ CH ₃) ₂	S	N	Ni
2-65	CH ₂ CH ₂ OH	CH ₂ CH ₂ OH	NHCOCH ₃	H	H	NHCH ₃	COOH	S	N	Pd
2-66	CH ₂ COOCH ₂ CF ₂ CH ₂ CF ₂	CH ₂ COOCH ₂ CF ₂ CH ₂ CF ₂	OH	COOCH ₂ CH ₃	H	H	SO ₃ H	S	N	Zn
2-67	CH ₂ CH ₂ CN	CH ₂ CH ₂ CN	OH	H	H	CH ₂ - 	NH ₃	S	N	Ni
2-68	CH ₂ CH=CH ₂	CH ₂ CH=CH ₂	OH	H	H			S	N	Zn
2-69	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	OH	H	H	CH ₃	COOCH ₂ CH ₃	S	N	Zn
2-70		H	OH	H	H	H	COOCH ₃	S	N	Zn

表2 (つづき)

化合物	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	X	Y	金属
2-71	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	OH	H	H	NH ₂ SO ₃ H	CH ₂ - 	S	N	Co(3+)
2-72	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	OH	H	H	SO ₂ CH ₃	NHCOOCH ₃	S	N	Ni
2-73	R ₁ と連結	CH ₂ CH ₂ NHCOOCH ₂	OH	H	H	H	NH ₂ SO ₂ CH ₃	S	N	Ni
2-74	R ₄ と連結	R ₆ と連結	OH	(CH ₂) ₃	H	(CH ₂) ₃	CH=CHCH ₃	S	N	Ni
2-75	R ₄ と連結	R ₆ と連結	OH	CH ₂ COOCH ₂	H	CH ₂ COOCH ₂	SH	S	N	Ni
2-76	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	COOH	H	H	NH ₂ SO ₃ H	CH ₂ - 	O	N	Co(3+)
2-77	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	COOH	OCH ₃	H	SO ₂ CH ₃	NHCOOCH ₃	O	N	Ni
2-78	R ₂ と連結	CH ₂ CH ₂ NHCOOCH ₂	OH	H	H	H	NH ₂ SO ₂ CH ₃	O	N	Ni

【0071】また、記録特性などの改善のために、波長450～630nmに吸収極大を有し、520～690nmでの屈折率大きい、前記以外の色素と混合してもよい。具体的には、シアニン系色素、スクアリウム系色素、ナフトキノ系色素、アントラキノ系色素、ポルフィリン系色素、テトラピラポルフィラジン系色素、インドフェノール系色素、ピリウム系色素、チオピリウム系色素、アズレニウム系色素、トリフェニルメタン系色素、キサンテン系色素、インダンスレン系色素、インジゴ系色素、チオインジゴ系色素、メロシアニン系色素、ビスピロメテン系色素、チアジン系色素、アクリジン系色素、オキサジン系色素などがあるが、好ましく

は、ポルフィリン系色素、シアニン系、ビスピロメテン系色素であり、複数の色素の混合であってもよい。これらの色素の混合割合は、0.1～30%程度である。

【0072】記録層を成膜する際に、必要に応じて、前記の色素に、クエンチャー、色素熱分解促進剤、紫外線吸収剤、接着剤等の添加剤を混合か、あるいは、そのような効果を有する基を置換基として導入することも可能である。

【0073】なお、クエンチャーとしては、アセチルアセトナート系、ビスジチオール-α-ジケトン系やビスフェニルジチオール系などのビスジチオール系、チオカテコール系、サリチルアルデヒドオキシム系、チオビスフェ

ノレート系等の金属錯体が好ましい。またアミン系も好適である。

【0074】色素の熱分解促進剤としては、例えば、金属系アンチノッキング剤、メタロセン化合物、アセチルアセトナト系金属錯体等の金属化合物が挙げられる。

【0075】さらに、必要に応じて、バインダー、レベリング剤、消泡剤等を併用することもできる。好ましいバインダーとしては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ニトロセルロース、酢酸セルロース、ケトン樹脂、アクリル樹脂、ポリスチレン樹脂、ウレタン樹脂、ポリビニルブチラール、ポリカーボネート、ポリオレフィン等が挙げられる。

【0076】また、色素層を基板の上に成膜する際に、基板の耐溶剤性や反射率、記録感度等を向上させるために、基板の上にあらかじめ無機物やポリマーからなる層を設けても良い。

【0077】本発明において記録層としての、色素層における式(1)で表されるアゾ化合物またはその金属錯体の含有量は、30%以上、好ましくは60%以上である。尚、実質的に100%であることも好ましい。

【0078】色素層を設ける方法は、例えば、スピコート法、スプレー法、キャスト法、浸漬法等の塗布法、スパッタ法、化学蒸着法、真空蒸着法等が挙げられるが、スピコート法が簡便で好ましい。

【0079】ここでスピコート法等の塗布法を用いる場合には、式(1)で表されるアゾ化合物またはその金属錯体(以下色素ともいう)を1~40重量%、好ましくは3~30重量%となるように溶媒に溶解あるいは分散させた塗布液を用いる。この際、溶媒は基板にダメージを与えないものを選ぶことが好ましい。例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、オクタフルオロペンタノール、アリルアルコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、テトラフルオロプロパノール等のアルコール系溶媒；ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン等の脂肪族又は脂環式炭化水素系溶媒；トルエン、キシレン、ベンゼン等の芳香族炭化水素系溶媒；四塩化炭素、クロロホルム、テトラクロロエタン、ジブロモエタン等のハロゲン化炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジオキサン等のエーテル系溶媒；アセトン、3-ヒドロキシ-3-メチル-2-ブタノン等のケトン系溶媒、酢酸エチル、乳酸メチル等のエステル系溶媒、水などが挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、或いは、複数混合して用いてもよい。

【0080】なお、必要に応じて、記録層の色素を高分子薄膜などに分散して用いたりすることもできる。また、基板にダメージを与えない溶媒を選択できない場合は、スパッタ法、化学蒸着法や真空蒸着法などが有効で

ある。

【0081】色素層の膜厚は、特に限定するものではないが、好ましくは50~300nmである。色素層の膜厚を50nmよりあまり薄くすると、熱拡散が大きいいため記録出来ないか、記録信号に至みが発生する上、信号振幅が小さくなる。また、膜厚が300nmよりあまり厚い場合は反射率が低下し、再生信号特性が悪化する。

【0082】次に記録層の上に、好ましくは、厚さ50~300nmの反射層を形成する。反射層の材料としては、再生光の波長で反射率の十分高いもの、例えば、Au、Al、Ag、Cu、Ti、Cr、Ni、Pt、Ta、Cr及びPdの金属を単独あるいは合金にして用いることが可能である。この中でもAu、Al、Agは反射率が高く反射層の材料として適している。これ以外でも下記のものを含んでいてもよい。例えば、Mg、Se、Hf、V、Nb、Ru、W、Mn、Re、Fe、Co、Rh、Ir、Cu、Zn、Cd、Ga、In、Si、Ge、Te、Pb、Po、Sn、Biなどの金属及び半金属を挙げることができる。また、Auを主成分としているものは反射率の高い反射層が容易に得られるため好適である。ここで主成分とは含有率が50%以上のものをいう。金属以外の材料で低屈折率薄膜と高屈折率薄膜を交互に積み重ねて多層膜を形成し、反射層として用いることも可能である。

【0083】反射層を形成する方法としては、例えば、スパッタ法、イオンプレーティング法、化学蒸着法、真空蒸着法等が挙げられる。また、基板の上や反射層の下に反射率の向上、記録特性の改善、密着性の向上等のために公知の無機系または有機系の中間層、接着層を設けることもできる。

【0084】さらに、反射層の上の保護層の材料としては、反射層を外力から保護するものであれば特に限定しない。有機物質としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、電子線硬化性樹脂、UV硬化性樹脂等を挙げることができる。また、無機物質としては、 SiO_2 、 SiN_4 、 MgF_2 、 SnO_2 等が挙げられる。熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂などは適当な溶剤に溶解して塗布液を塗布し、乾燥することによって形成することができる。UV硬化性樹脂は、そのまましくは適当な溶剤に溶解して塗布液を調製した後にこの塗布液を塗布し、UV光を照射して硬化させることによって形成することができる。UV硬化性樹脂としては、例えば、ウレタンアクリレート、エポキシアクリレート、ポリエステルアクリレートなどのアクリレート樹脂を用いることができる。これらの材料は単独あるいは混合して用いてもよいし、1層だけでなく多層膜にして用いてもよい。

【0085】保護層の形成の方法としては、記録層と同様にスピコート法やキャスト法などの塗布法やスパッタ法や化学蒸着法等の方法が用いられるが、この中でもスピコート法が好ましい。

【0086】保護層の膜厚は、一般には0.1~100 μm の範囲であるが、本発明においては、3~30 μm であり、好ましくは5~20 μm がより好ましい。

【0087】保護層の上に更にレーベル等の印刷を行うこともできる。

【0088】また、反射層面に保護シートまたは基板を貼り合わせる、あるいは反射層面相互を内側とし対向させ光記録媒体2枚を貼り合わせる等の手段を用いてもよい。基板鏡面側に、表面保護やゴミ等の付着防止のために紫外線硬化樹脂、無機系薄膜等を成膜してもよい。

【0089】かくして形成された本発明の光記録媒体は、波長520~690 nmの範囲から選択されるレーザー光に対して、基板側から測定した反射率が20%以上であることが好ましい。

【0090】本発明でいう波長520~690 nmのレーザーは、特に限定はないが、例えば、可視領域の広範囲で波長選択のできる色素レーザーや、波長633 nmのヘリウムネオンレーザー、最近開発されている波長680、650、635 nm付近の高出力半導体レーザー、波長532 nmの高調波変換YAGレーザーなどが挙げられる。本発明では、これらから選択される一波長または複数波長において高密度記録及び再生が可能となる。

【0091】

【実施例】以下に本発明の実施例を示すが、本発明はこれによりなんら限定されるものではない。

【実施例1】式(1)で表されるアゾ化合物のうち、

【表11】に記載された化合物(2-49) 0.2 gを2,2,3,3-テトラフルオロ-1-プロパノール(東京化成品) 10 mlに溶解し、色素溶液を調製した。基板は、ポリカーボネート樹脂製で連続した案内溝(トラックピッチ: 0.8 μm)を有する直径120 mm ϕ 、厚さ1.2 mmの円盤状のものを用いた。

【0092】この基板の上に色素溶液を回転数1500 rpmでスピンコートし、70℃3時間乾燥して、記録層を形成した。この記録層の吸収極大は540 nmであり、光学定数は、680 nmではnが2.1、kは0.04であり、650 nmではnが2.2、kは0.05であり、635 nmではnが2.3、kは0.07である。

【0093】この記録層の上にバルザース社製スパッタ装置(CDI-900)を用いてAuをスパッタし、厚さ100 nmの反射層を形成した。スパッタガスには、アルゴンガスを用いた。スパッタ条件は、スパッタパワー2.5 kW、スパッタガス圧 1.0×10^{-2} Torrで行った。

【0094】さらに反射層の上に紫外線硬化樹脂SD-17(大日本インキ化学工業製)をスピンコートした後、紫外線照射して厚さ6 μm の保護層を形成し、光記録媒体を作製した。

【0095】得られた光記録媒体に、波長635 nmでレンズの開口数が0.6の半導体レーザーヘッドを搭載したパルスチック工業製光ディスク評価装置(DDU-1000)及びKENWOOD製EFMエンコーダーを用いて、線速度3.5 m/s、レーザーパワー8 mWで最短ビット長0.44 μm になるように記録した。記録後、650 nm及び635 nm赤色半導体レーザーヘッド(レンズの開口数は0.6)を搭載した評価装置を用いて信号を再生し、反射率、エラーレート及び変調度を測定した結果、いずれも良好な値を示した。

【0096】次に680 nm半導体レーザーヘッドを搭載したパルスチック工業製光ディスク評価装置(DDU-1000)及びKENWOOD製EFMエンコーダーを用いて、線速度1.4 m/s、レーザーパワー10 mWで最短ビット長0.60 μm になるように記録した。この記録した媒体を680 nm、650 nm及び635 nm赤色半導体レーザーヘッドを搭載したパルスチック工業製光ディスク評価装置(DDU-1000)を用いて信号を再生し、反射率、エラーレート及び変調度を測定した。いずれも良好な値を示した。

【0097】このように、この媒体は複数のレーザー波長で記録及び再生を良好に行うことが出来た。なお、エラーレートはケンウッド社製CDデコーダー(DR3552)を用いて計測し、変調度は以下の式により求めた。

変調度 = { (信号の最大強度) - (信号の最小強度) } / (信号の最大強度)

【0098】【実施例2】基板にポリカーボネート樹脂製で連続した案内溝(トラックピッチ: 0.8 μm)を有する直径120 mm ϕ 、厚さ0.6 mmの円盤状のものを用いる以外は実施例1と同様にして塗布及び反射層を形成した。

【0099】さらに反射層上に紫外線硬化性接着剤SD-301(大日本インキ化学工業製)をスピンコートし、その上にポリカーボネート樹脂製で直径120 mm ϕ 、厚さ0.6 mmの円盤状基板を乗せた後、紫外線照射して貼り合わせした光記録媒体を作製した。作製した媒体に、0.6 mm厚に対応した635 nm半導体レーザーヘッドを搭載している以外は実施例1と同様にパルスチック工業製光ディスク評価装置(DDU-1000)及びKENWOOD製EFMエンコーダーを用いて記録した。記録後、650 nm及び635 nm赤色半導体レーザーヘッドを搭載した評価装置を用いて信号を再生し、反射率、エラーレート及び変調度を測定した結果、いずれも良好な値を示した。

【0100】【実施例3】基板にポリカーボネート樹脂製で連続した案内溝(トラックピッチ: 1.2 μm)を有する直径120 mm ϕ 、厚さ0.6 mmの円盤状のものを用いる以外は実施例2と同様にして光記録媒体を作製した。

【0101】作製した媒体に、0.6mm厚に対応した635nm半導体レーザーヘッドを搭載している以外は実施例1と同様にパルスチック工業製光ディスク評価装置(DDU-1000)及びKENWOOD製EFMエンコーダーを用いて記録した。記録後、650nm及び635nm赤色半導体レーザーヘッドを搭載した評価装置を用いて信号を再生し、反射率、エラーレート及び変調度を測定した結果、いずれも良好な値を示した。

【0102】〔実施例4〕基板にポリカーボネート樹脂製で連続した案内溝(トラックピッチ:0.7μm)を有する直径120mmφ、厚さ0.6mmの円盤状のものを用いる以外は実施例2と同様にして光記録媒体を作製した。

【0103】作製した媒体に、0.6mm厚に対応した635nm半導体レーザーヘッドを搭載している以外は実施例1と同様にパルスチック工業製光ディスク評価装置(DDU-1000)及びKENWOOD製EFMエンコーダーを用いて記録した。記録後、650nm及び635nm赤色半導体レーザーヘッドを搭載した評価装置を用いて信号を再生し、反射率、エラーレート及び変調度を測定した結果、いずれも良好な値を示した。

【0104】〔実施例5~29〕〔表8〕、〔表9〕、〔表10〕および〔表12〕に記載したアゾ化合物(2-1~2-6〔表8〕、2-19~2-24〔表9〕、2-33~2-35〔表10〕、2-57~2-66〔表12〕)を用いる以外は、実施例2と同様にして光記録媒体を作製した。

【0105】作製した媒体に実施例1と同様に635nm半導体レーザーヘッドを搭載したパルスチック工業製光ディスク評価装置(DDU-1000)及びKENWOOD製EFMエンコーダーを用いて記録した。記録後、650nm及び635nm赤色半導体レーザーヘッドを搭載した評価装置を用いて信号を再生し、反射率、エラーレート及び変調度を測定した結果、いずれも良好な値を示した。

【0106】〔実施例30〕〔表5〕に記載したアゾ化合物(1-65)と塗布溶媒としてジアセトンアルコール(東京化成品)を用い、基板にポリカーボネート樹脂製で連続した案内溝(トラックピッチ:0.53μm)を有する直径120mmφ、厚さ0.6mmの円盤状のものを用いる以外は実施例2と同様にして光記録媒体を作製した。

【0107】この記録層の吸収極大は480nmであり、光学定数は、532nmではnが2.4、kは0.15である。

【0108】作製した媒体に、0.6mm厚に対応した532nmYAG高調波変換レーザーヘッドを搭載した光ディスク評価装置及びKENWOOD製EFMエンコーダーを用いて、線速度3.8m/s、レーザーパワー7mWで記録した。記録後、同評価装置を用いて信号を再生した結果、反射率は約51%、エラーレートが7c

p/s及び変調度が0.65であり、いずれも良好な値を示した。

【0109】〔実施例31~45〕〔表1〕、〔表2〕および〔表4〕に記載したアゾ化合物(1-1~1-3,1-18~1-22,1-39~45)を用いる以外は、実施例2と同様にして光記録媒体を作製した。

【0110】作製した媒体に実施例1と同様に635nm半導体レーザーヘッドを搭載したパルスチック工業製光ディスク評価装置(DDU-1000)及びKENWOOD製EFMエンコーダーを用いて記録した。記録後、650nm及び635nm赤色半導体レーザーヘッドを搭載した評価装置を用いて信号を再生し、反射率、エラーレート及び変調度を測定した結果、いずれも良好な値を示した。

【0111】なお、〔表1〕~〔表13〕に記載されている他の化合物においても、635nmの波長で記録後、635nmおよび650nmの波長での再生において、良好な記録特性を示すことを確認した。

【0112】〔比較例1〕実施例2において、アゾ化合物(1-17)の代わりに、ペンタメチンシアニン色素NK-2929[1,3,3,1',3',3'-ヘキサメチル-2',2'-(4,5,4',5'-ジベンゾ)インドジカルボシアニン]パークロレート、日本感光色素研究所製を用いること以外は同様にして光記録媒体を作製した。作製した媒体に実施例1と同様に635nm半導体レーザーヘッドを搭載したパルスチック工業製光ディスク評価装置(DDU-1000)及びKENWOOD製EFMエンコーダーを用いて、先速3.5m/s、レーザーパワー7mWで記録した。記録後、650nm及び635nm赤色半導体レーザーヘッドを搭載した評価装置を用いて信号を再生した結果、反射率は低く、エラーレートは大きく、変調度も小さかった。さらに、長時間再生していると信号が劣化した。

【0113】〔比較例2〕比較例1において、NK2929の代わりにトリメチンシアニン色素NK79[1,3,3,1',3',3'-ヘキサメチル-2',2'-インドジカルボシアニン]アイオダイド、日本感光色素研究所製を用いたこと以外は同様にして光記録媒体を作製した。作製した媒体に実施例1と同様に635nm半導体レーザーヘッドを搭載したパルスチック工業製光ディスク評価装置(DDU-1000)及びKENWOOD製EFMエンコーダーを用いて、先速3.5m/s、レーザーパワー7mWで記録した。記録後、650nm及び635nm赤色半導体レーザーヘッドを搭載した評価装置を用いて信号を再生した結果、波形が歪み、エラーレートは大きく、変調度も小さかった。さらに、長時間再生していると信号が劣化した。

【0114】以上の実験例1~45および比較例1~2において、記録層の光学定数および各媒体を635nmで記録して、650及び635nmでの再生時の反射

率、エラーレート、変調度を〔表14〕～〔表19〕に
まとめて示す。

【0115】

【表14】

実施例	1	2	3	4	5	6	7	8
化学式No	2-49	2-49	2-49	2-49	2-1	2-2	2-3	2-4
吸収極大(nm)	540	540	540	540	510	510	520	520
光学定数								
650nm n*1	2.2	2.2	2.2	2.2	2.0	1.9	2.1	2.0
k*2	0.08	0.08	0.08	0.08	0.06	0.06	0.06	0.07
635nm n	2.5	2.5	2.5	2.5	2.3	2.3	2.5	2.4
k	0.13	0.13	0.13	0.13	0.08	0.09	0.10	0.11

635nm記録

650nm再生

反射率(%)	60	61	69	58	59	56	57	55
17-V-T(cps)	8	7	5	8	9	10	10	12
変調度	0.70	0.71	0.75	0.65	0.64	0.63	0.65	0.69

635nm再生

反射率(%)	58	59	60	55	55	55	56	53
17-V-T(cps)	6	6	5	8	9	8	9	8
変調度	0.75	0.77	0.80	0.66	0.66	0.64	0.66	0.65

【0116】

*1 n:屈折率 *2 k:消衰係数

【表15】

実施例	9	10	11	12	13	14	15	16
化学式No	2-5	2-6	2-19	2-20	2-21	2-22	2-23	2-24
吸収極大(nm)	530	530	530	530	510	520	520	520
光学定数								
650nm n*1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.0	2.1	2.1	2.0
k*2	0.09	0.09	0.11	0.10	0.06	0.09	0.11	0.09
635nm n	2.4	2.5	2.5	2.4	2.5	2.4	2.4	2.4
k	0.12	0.13	0.13	0.15	0.10	0.12	0.12	0.11

635nm記録

650nm再生

反射率(%)	56	55	51	52	51	53	51	53
1j-v-t(cps)	9	9	10	9	9	10	9	11
変調度	0.55	0.64	0.60	0.63	0.58	0.63	0.62	0.63

635nm再生

反射率(%)	54	59	60	54	55	54	53	55
1j-v-t(cps)	8	7	5	10	9	8	9	10
変調度	0.66	0.67	0.62	0.65	0.62	0.66	0.65	0.64

*1 n: 屈折率 *2 k: 消衰係数

【表16】

【0117】

実施例	17	18	19	20	21	22	23	24
化学式No	2-13	2-34	2-35	2-57	2-58	2-59	2-60	2-61
吸収極大(nm)	530	520	530	550	540	550	555	535
光学定数								
650nm n#1	2.1	2.0	2.1	2.2	2.0	2.1	2.1	2.0
k#2	0.10	0.09	0.11	0.12	0.06	0.11	0.11	0.07
635nm n	2.4	2.4	2.4	2.6	2.5	2.5	2.4	2.5
k	0.12	0.11	0.12	0.14	0.10	0.13	0.15	0.10

655nm記録

650nm再生

反射率(%)	56	57	53	58	59	58	59	60
17-6-1(cps)	10	11	12	9	9	10	10	11
変調度	0.60	0.58	0.60	0.67	0.68	0.67	0.66	0.65

635nm再生

反射率(%)	54	55	55	57	58	57	57	57
17-6-1(cps)	12	11	13	9	8	9	8	8
変調度	0.63	0.62	0.64	0.72	0.70	0.71	0.69	0.69

#1 n: 屈折率 #2 k: 消衰係数

【表17】

【0118】

実施例	25	26	27	28	29	31	32	33
化学式No	2-62	2-63	2-64	2-65	2-66	1-1	1-2	1-3
吸収極大(nm)	540	545	535	540	550	465	470	460
光学定数								
650nm n*1	2.1	2.0	2.0	2.0	2.1	1.9	1.9	1.8
k*2	0.10	0.11	0.09	0.11	0.11	0.05	0.05	0.04
635nm n	2.4	2.5	2.4	2.4	2.5	2.1	2.1	2.0
k	0.12	0.13	0.11	0.12	0.13	0.08	0.07	0.07

635nm記録

650nm再生

反射率(%)	60	59	61	56	59	46	45	45
I _{ij} -V-1(cps)	8	8	7	8	8	14	15	14
変調度	0.67	0.68	0.68	0.65	0.66	0.55	0.56	0.55

635nm再生

反射率(%)	56	57	59	57	59	47	46	46
I _{ij} -V-1(cps)	6	7	5	7	8	14	13	12
変調度	0.70	0.71	0.69	0.68	0.68	0.58	0.58	0.58

【0119】

*1 n: 屈折率 *2 k: 消衰係数 【表18】

実施例	34	35	36	37	38	39	40	41
化学式No	1-18	1-19	1-20	1-21	1-22	1-39	1-40	1-41
吸収極大(nm)	470	475	465	465	470	480	485	460
光学定数								
650nm n*1	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	2.0	2.0	1.9
k*2	0.05	0.06	0.05	0.06	0.05	0.07	0.08	0.07
635nm n	2.1	2.0	2.0	2.0	2.0	2.1	2.1	2.0
k	0.07	0.08	0.07	0.07	0.07	0.08	0.09	0.08

635nm記録

650nm再生

反射率(%)	46	45	49	49	49	52	51	49
17-V-1(cps)	13	14	15	13	15	12	11	10
変調度	0.51	0.53	0.54	0.54	0.54	0.60	0.64	0.59

635nm再生

反射率(%)	48	48	50	50	50	53	52	51
17-V-1(cps)	12	14	13	15	14	10	10	10
変調度	0.56	0.57	0.56	0.56	0.55	0.66	0.57	0.54

*1 n; 屈折率 *2 k; 消衰係数

【0120】

【表19】

実施例	4 2	4 3	4 4	4 5	比較例	1	2
化学式No	1-42	1-43	1-44	1-45		NK2929	NK79
吸収極大(nm)	470	475	465	465		640	550
光学定数							
650nm n*1	1.8	1.8	1.8	1.8		1.9	2.1
k*2	0.05	0.05	0.05	0.06		1.35	0.08
635nm n	2.1	2.0	2.0	2.0		1.8	2.3
k	0.07	0.08	0.07	0.07		1.30	0.10
635nm記録							
650nm再生							
反射率(%)	51	49	50	50		9	56
レイト(cps)	10	10	9	10		3000	550
変調度	0.63	0.59	0.60	0.62		0.13	0.35
635nm再生							
反射率(%)	54	53	53	52		9	60
レイト(cps)	9	9	9	8		2500	350
変調度	0.67	0.64	0.66	0.66		0.15	0.38

*1 n: 屈折率 *2 k: 消衰係数

【0121】

【発明の効果】本発明によれば、特定の骨格のアゾ色素で、適当な吸収波長と光学定数(屈折率と消衰係数)を有するものを記録層とすることにより、波長520~690nmのレーザーでの良好な高密度記録及び再生が可能な追記型光記録媒体を提供できる。

【図面の簡単な説明】

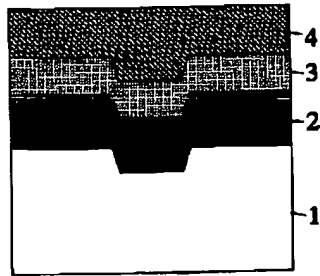
【図1】従来の光記録媒体及び本発明の層構成を示す断面構造図

【図2】本発明の光記録媒体の層構成を示す断面構造図

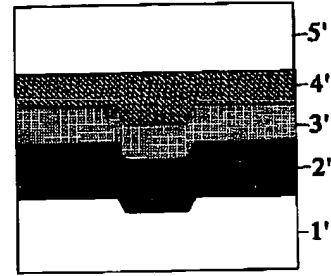
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 記録層
- 3 反射層
- 4 保護層
- 1' 基板
- 2' 記録層
- 3' 反射層
- 4' 接着層
- 5' 基板

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 杉本 賢一
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内
(72)発明者 西本 泰三
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

(72)発明者 津田 武
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内
(72)発明者 詫摩 啓輔
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内
(72)発明者 広瀬 純夫
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

BEST AVAILABLE COPY